

III - Second principe

Prof. Cécile Hébert

21 février 2025

Plan du cours

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changement d'états
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Introduction : insuffisance du premier principe
2. Second principe
3. Expression de \dot{U}
4. Système simple
5. Mise en contact de deux sous systèmes à T_1 et T_2
6. Mise en contact de deux sous systèmes à p_1 et p_2
7. Mise en contact de deux sous systèmes à μ_1 et μ_2
8. Mises en contact avec l'univers ; $S_{\text{créeée}}$, $S_{\text{échangée}}$
9. Analyse de l'entropie créée

Le premier principe stipule la conservation de l'énergie.

Il permet les conversions d'une forme d'énergie en une autre sans limitations.

Il autorise des phénomènes qu'on ne voit jamais se produire

Second principe de la thermodynamique

Pour tout système, il existe une fonction d'état scalaire et extensive : l'entropie S .

La variation d'entropie d'un système est donnée par

$$\dot{S} = I_S + \Sigma_S$$

S satisfait les deux conditions suivantes :

- 1) Pour un système adiabatiquement fermé, l'entropie est une fonction non décroissante du temps :

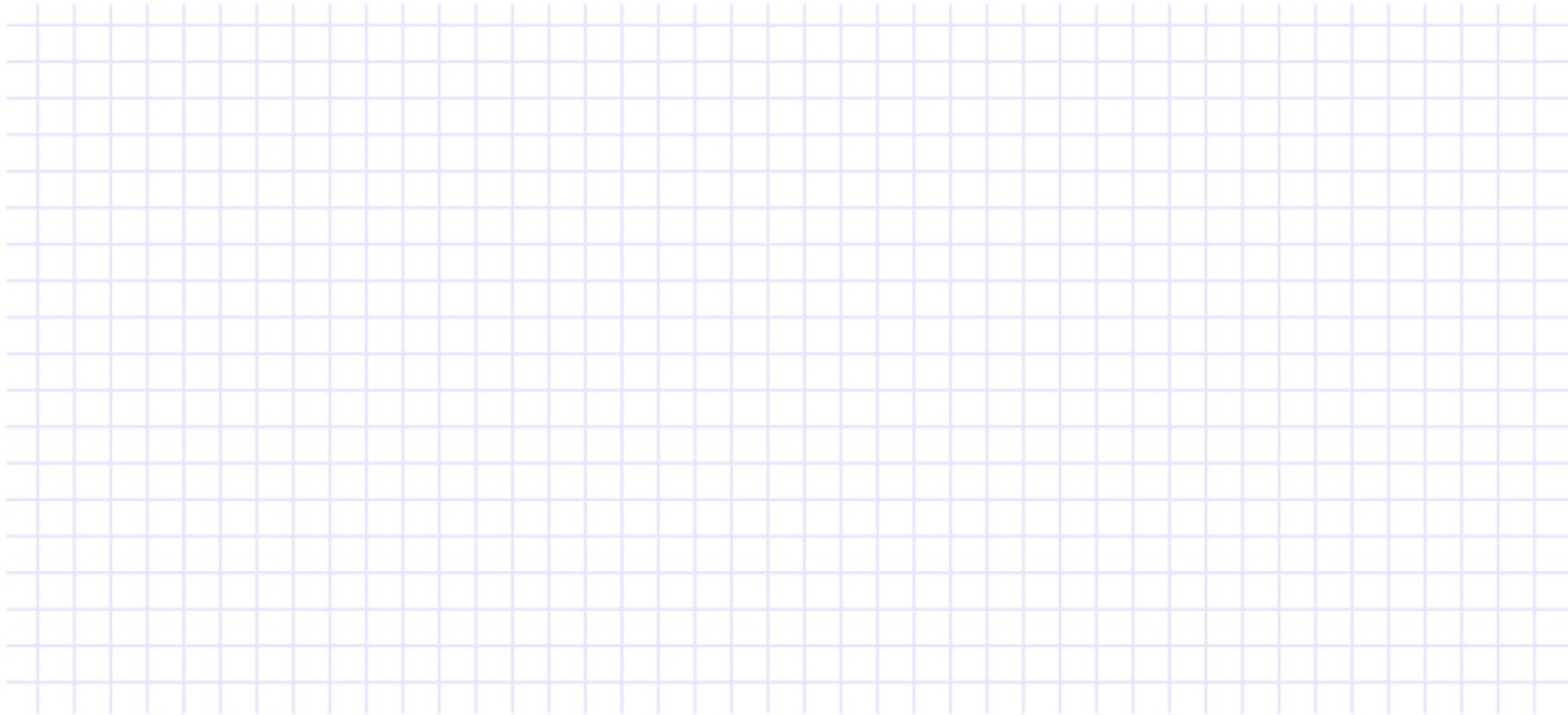
$$\dot{S} = \Sigma_S \geq 0$$

- 2) Pour un système isolé, l'entropie est maximale dans un futur lointain

$$\lim_{t \rightarrow \infty} S = S_{\max} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} dS = 0$$

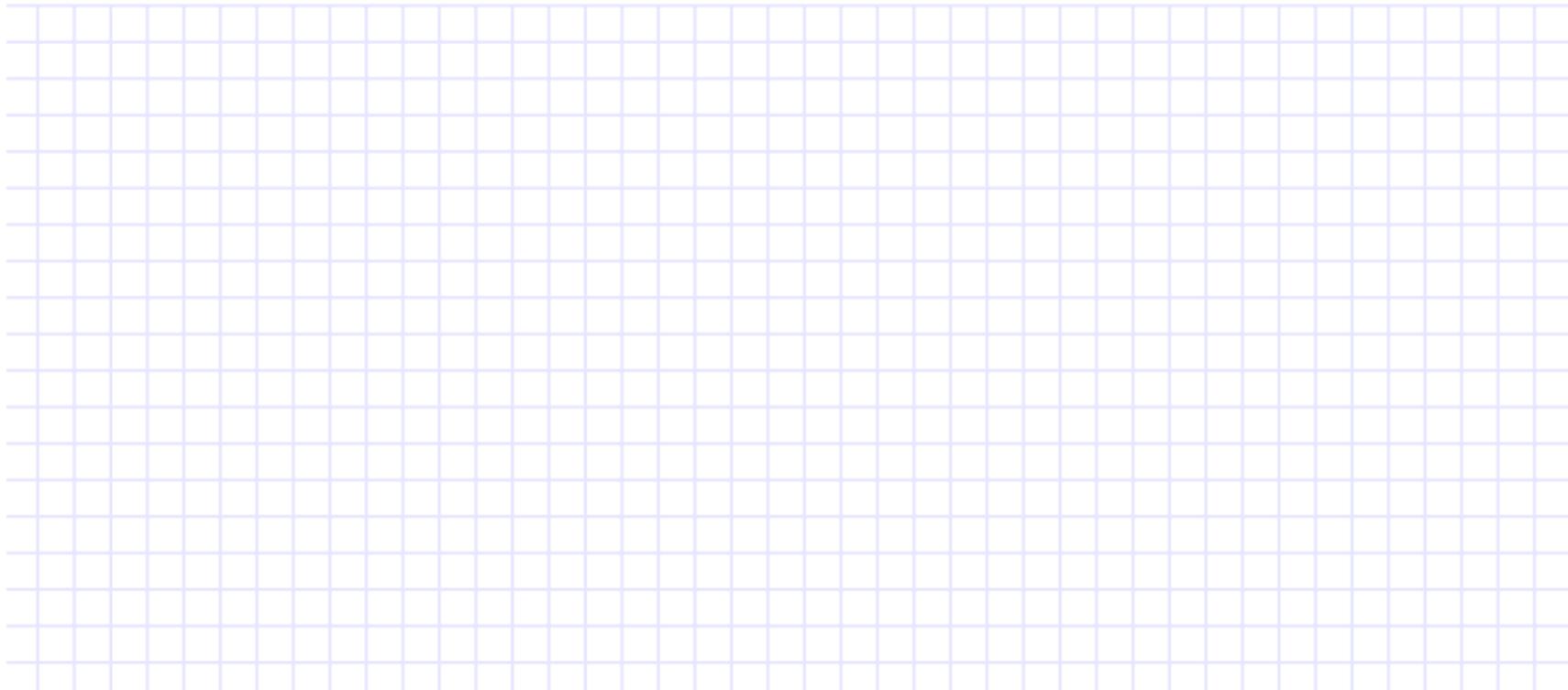
III - Second principe 2. Second principe

Source et courant d'entropie



III - Second principe 2. Second principe

Entropie et réversibilité (démonstration)



III - Second principe 2. Second principe

$$\dot{S} = I_S + \Sigma_S$$

Transformation réversible : $\Sigma_S = 0$

Transformation irréversible : $\Sigma_S > 0$

3. Expression de \dot{U}

Soit un système dont l'état est caractérisé par des variables globales, composé de r substances différentes.

On suppose que les énergie cinétique et potentielle macroscopiques ne changent pas, et puissance des forces externes $P^{\text{ext}} = 0$.

$$\dot{E} = \dot{U} = I_Q + I_W + I_C$$

Les variables d'état utilisées sont V , volume, S , entropie et les nombre de moles de chaque substance : N_A pour A entre 1 et r .

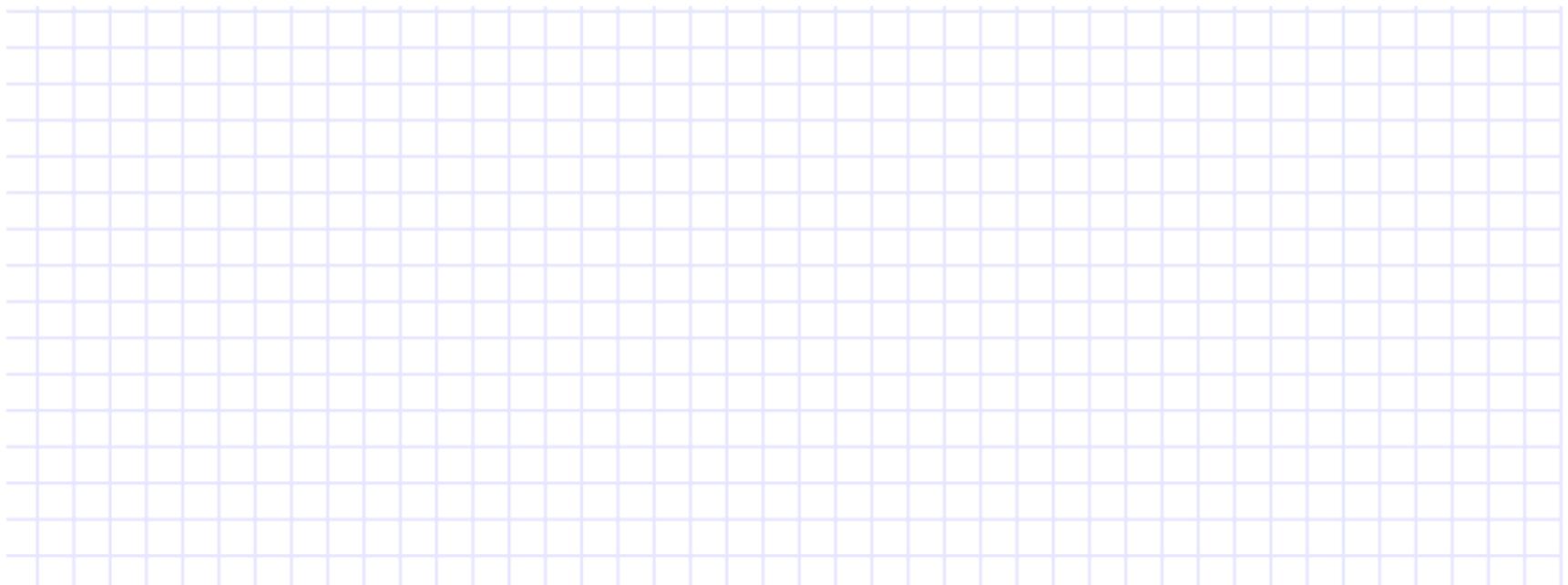
$$U = U(V, S, N_1, \dots, N_r)$$

III - Second principe 3. Expression de \dot{U}

$$\dot{U} = T_\theta \dot{S} - p_\theta \dot{V} + \{\mu_A \dot{N}_A\} = I_Q + I_W + I_C$$

III - Second principe 3. Expression de \dot{U}

Lien pression/pression thermodynamique



III - Second principe 3. Expression de \dot{U}

Résumé :

Soit un système dont l'état est caractérisé par des variables globales, composé de r substances différentes.

On suppose que les énergie cinétique et potentielle macroscopiques ne changent pas, et puissance des forces externes $P^{\text{ext}} = 0$.

$$\dot{U} = T\dot{S} - p\dot{V} + \{\mu_A \dot{N}_A\} = I_Q + I_W + I_C$$

4. Système simple (Ansermet-Brechet)

Un système simple est un système dont l'état est caractérisé par des variables globales et dont l'interaction avec l'environnement se fait par des processus chimique, thermique et mécanique réversibles.

On considère un système simple composé de r substances différentes, et on considère les échanges de travail et de matière tels que les énergies cinétique et potentielle macroscopiques ne changent pas.

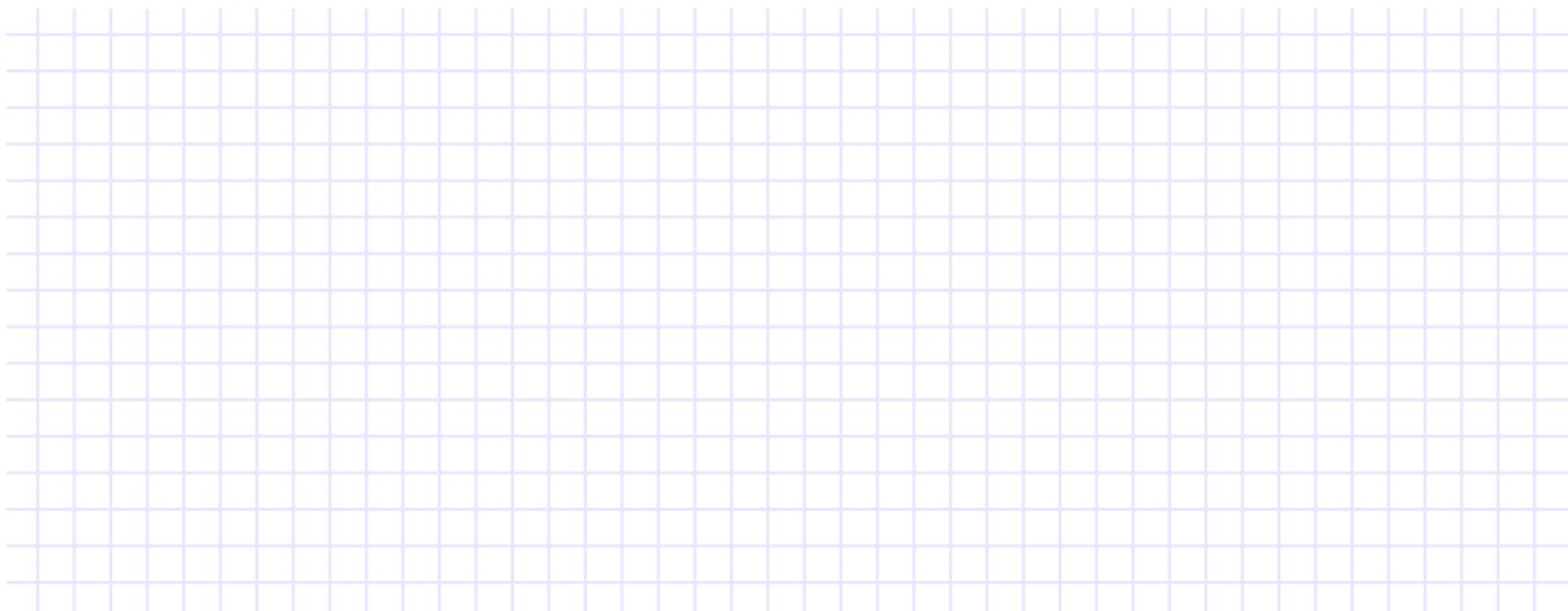


III - Second principe 4. Système simple

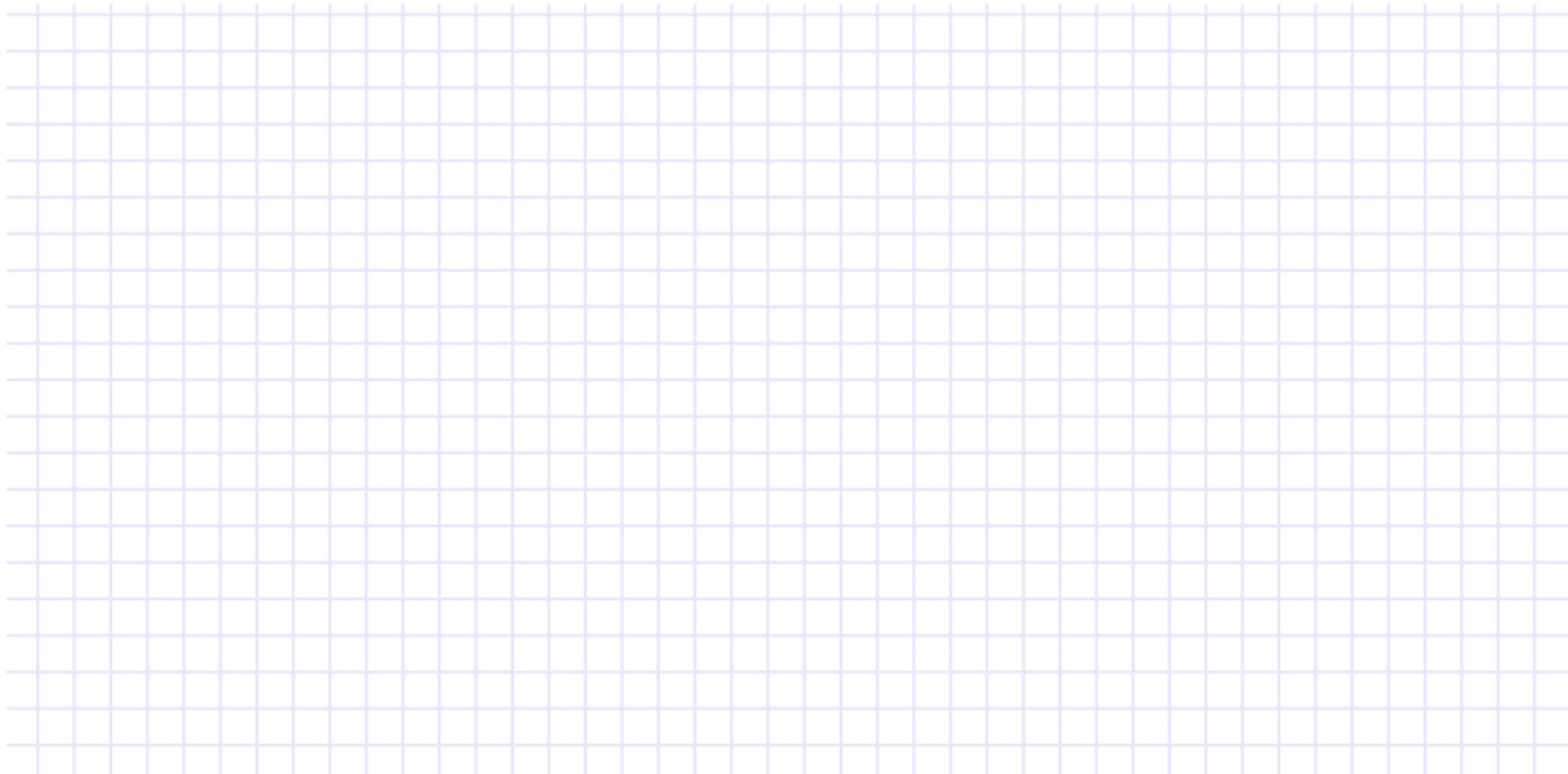
$$\Sigma_S = \frac{1}{T}(I_W + p\dot{V}) + \frac{1}{T}(I_Q - TI_S) + \frac{1}{T}(I_C - \{\mu_A I_A\}) - \frac{1}{T}\{\mu_A \Sigma_A\}$$

III - Second principe 4. Système simple

Système simple -> La seule source d'irréversibilité vient des réactions chimiques qui ont lieu dans le système.



III - Second principe 4. Système simple



★ Si le transfert de chaleur est réversible :

$$I_S = \frac{I_Q}{T}$$

$$\dot{S} = \frac{I_Q}{T} + \Sigma_S$$

★ Si la déformation est réversible :

$$I_W = -p\dot{V}$$

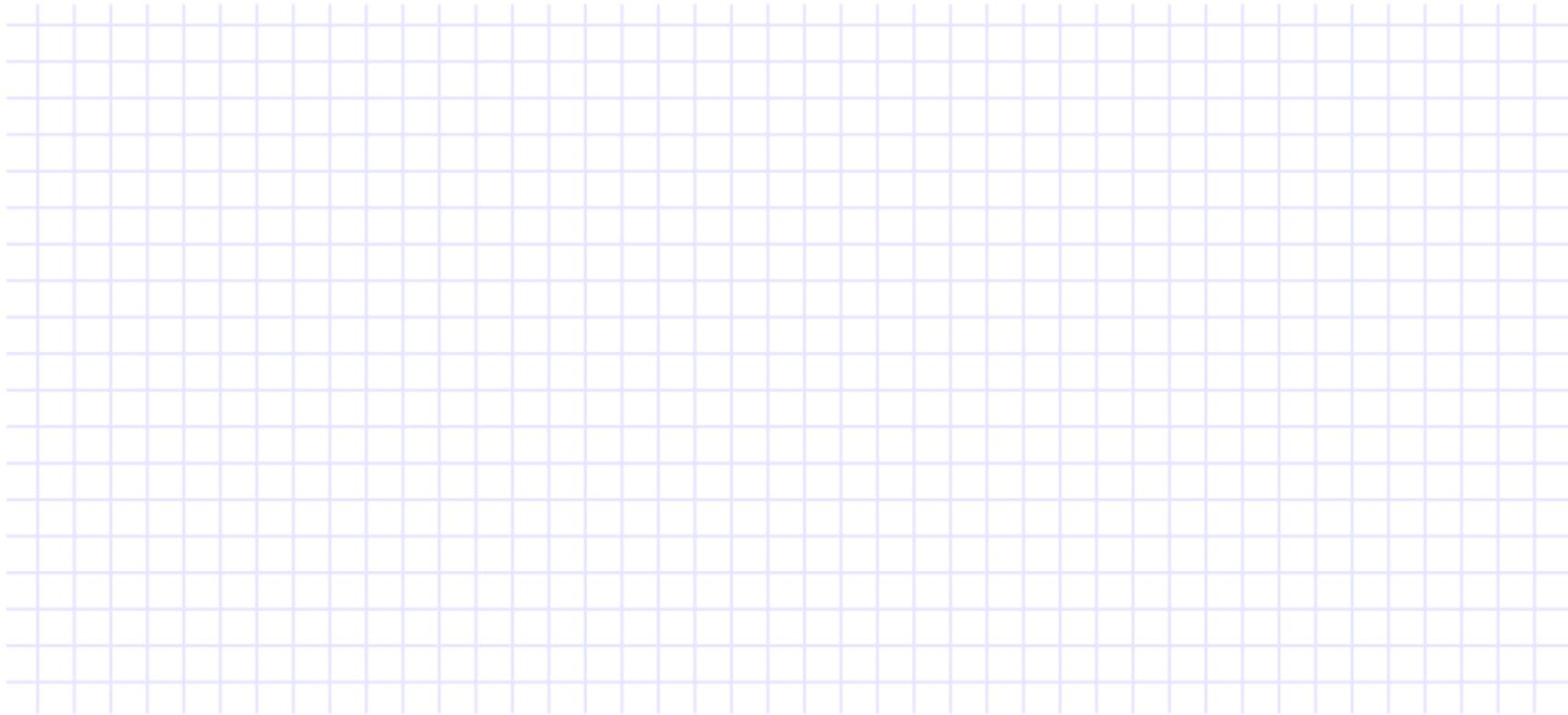
Une déformation est réversible si et seulement si $p = p_{\text{ext}}$

★ Si le transfert de matière est réversible :

$$I_C = \sum_A \mu_A I_A$$

$$\sum_A \mu_A \dot{N}_A = I_C + \sum_A \mu_A \Sigma_A$$

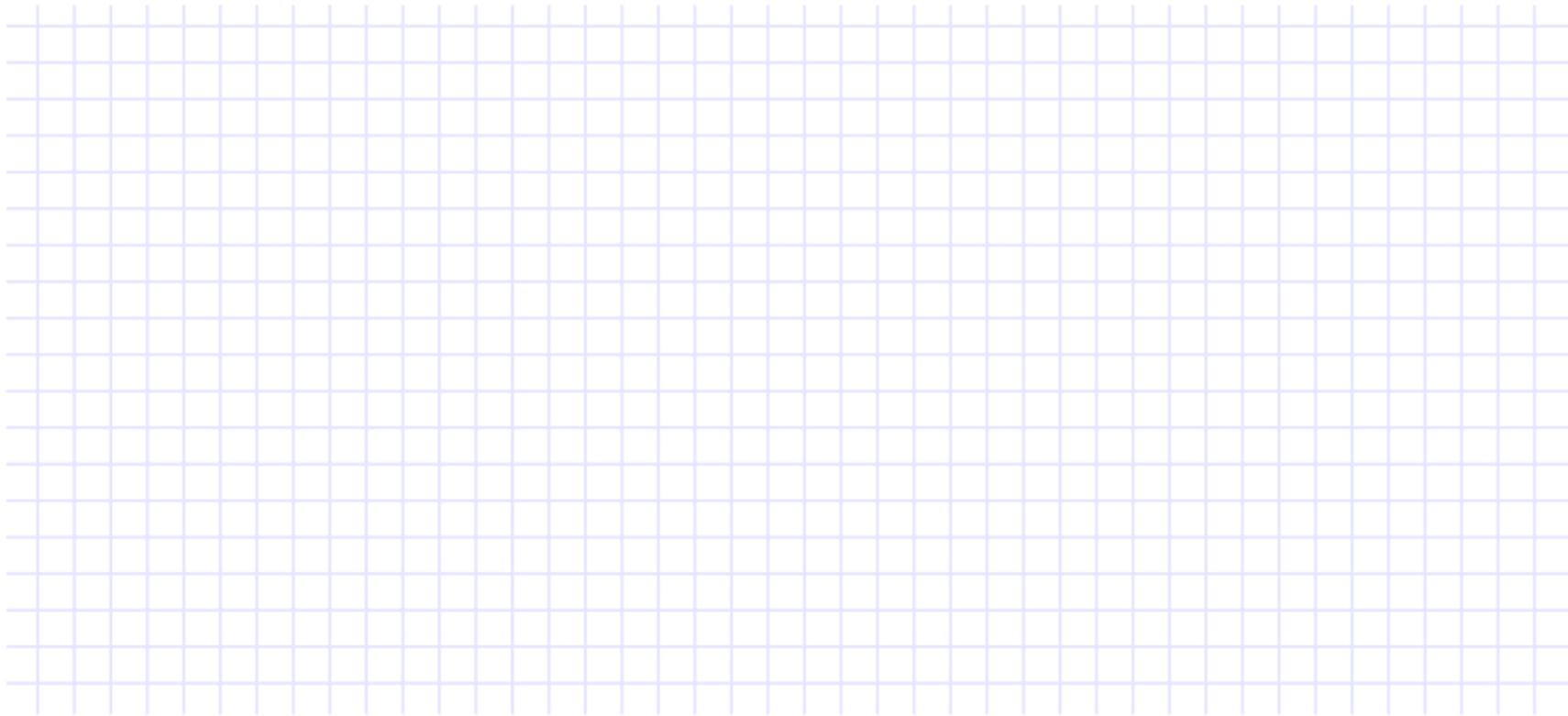
5. Mise en contact de deux sous systèmes à T_1 et T_2



III - Second principe 5. Mise en contact de deux sous systèmes à T_1 et T_2

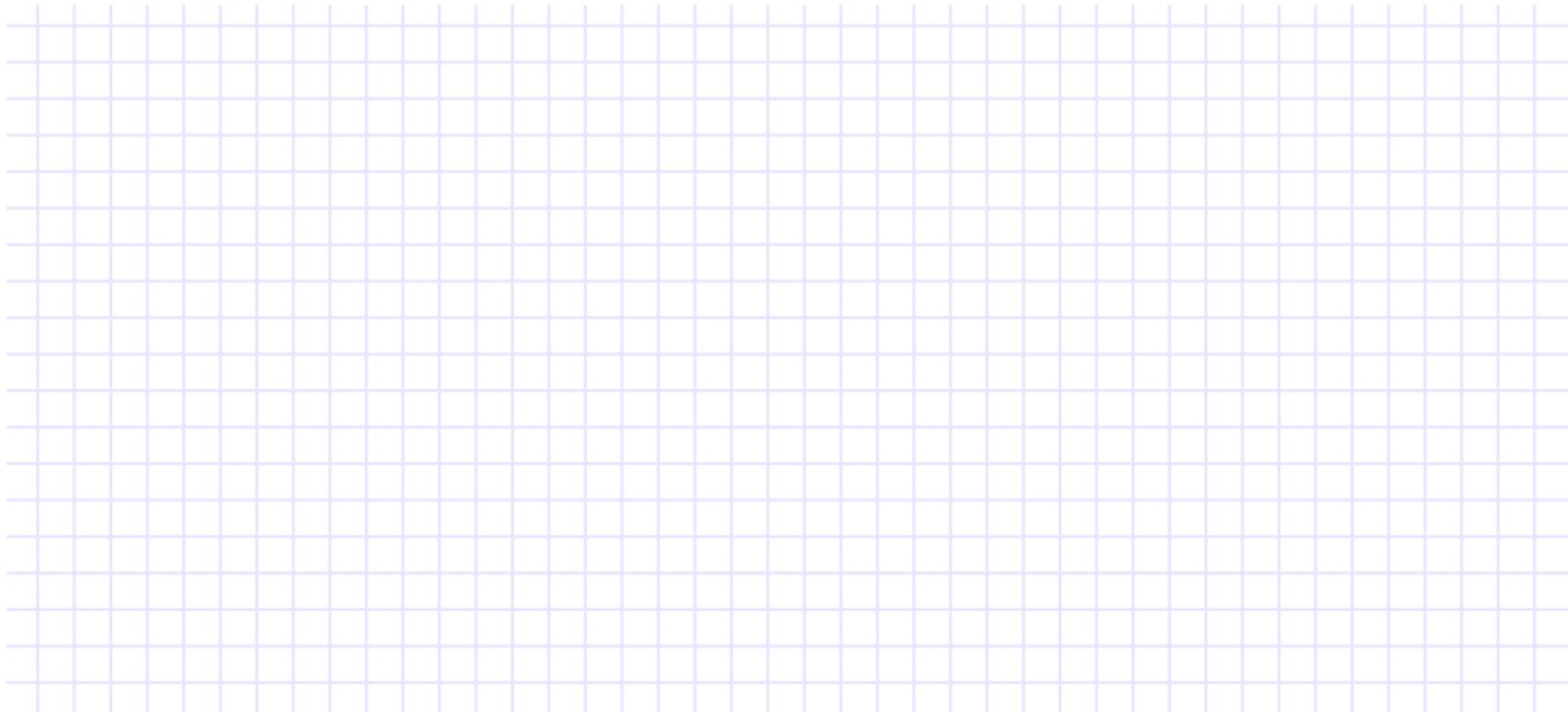
III - Second principe 5. Mise en contact de deux sous systèmes à T_1 et T_2

6. Mise en contact de deux sous systèmes à p_1 et p_2



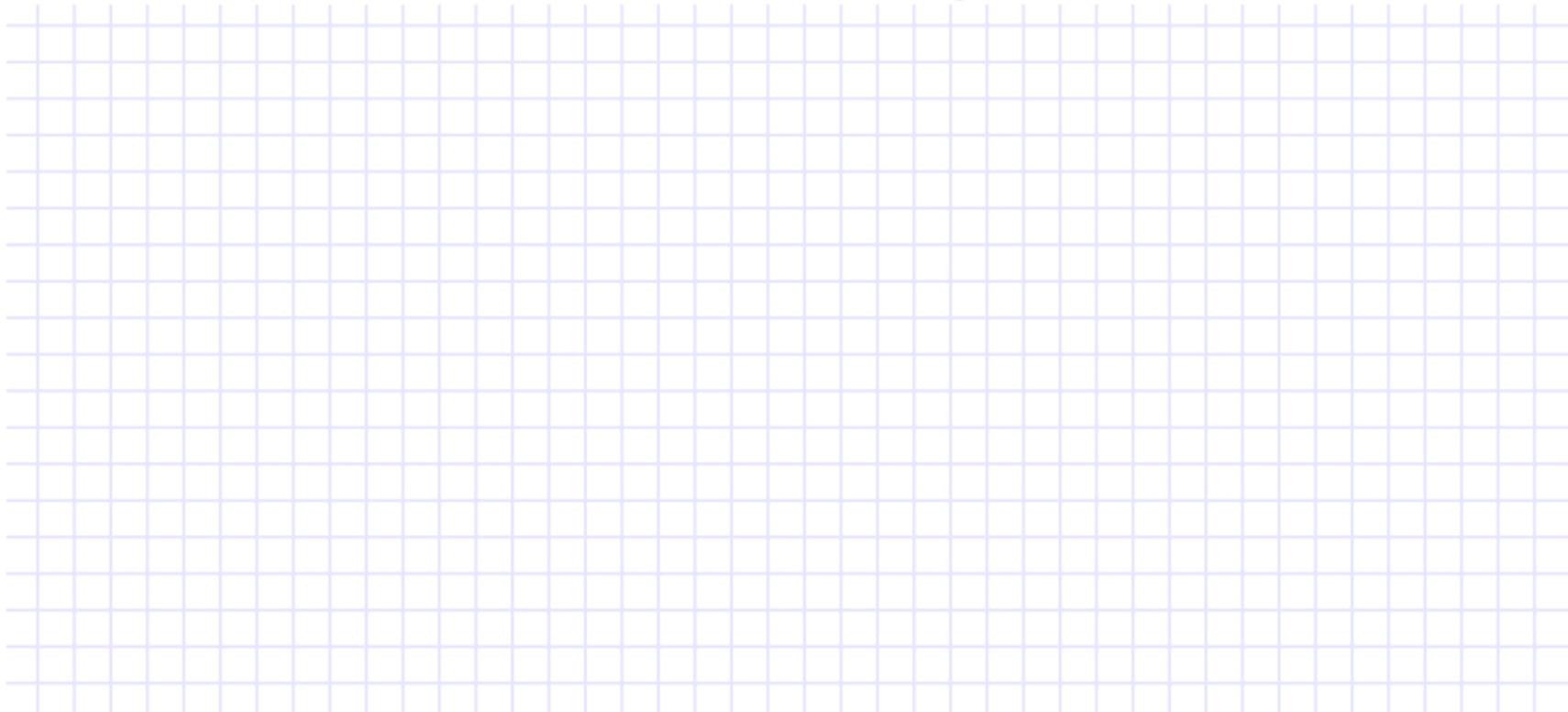
III - Second principe 6. Mise en contact de deux sous systèmes à p_1 et p_2

7. Mise en contact de deux sous systèmes à μ_1 et μ_2



III - Second principe 7. Mise en contact de deux sous systèmes à μ_1 et μ_2

8. Mises en contact avec l'univers ; $S_{\text{créée}}$, $S_{\text{échangée}}$



III - Second principe 8. Mises en contact avec l'univers ; $S_{\text{créée}}$, $S_{\text{échangée}}$

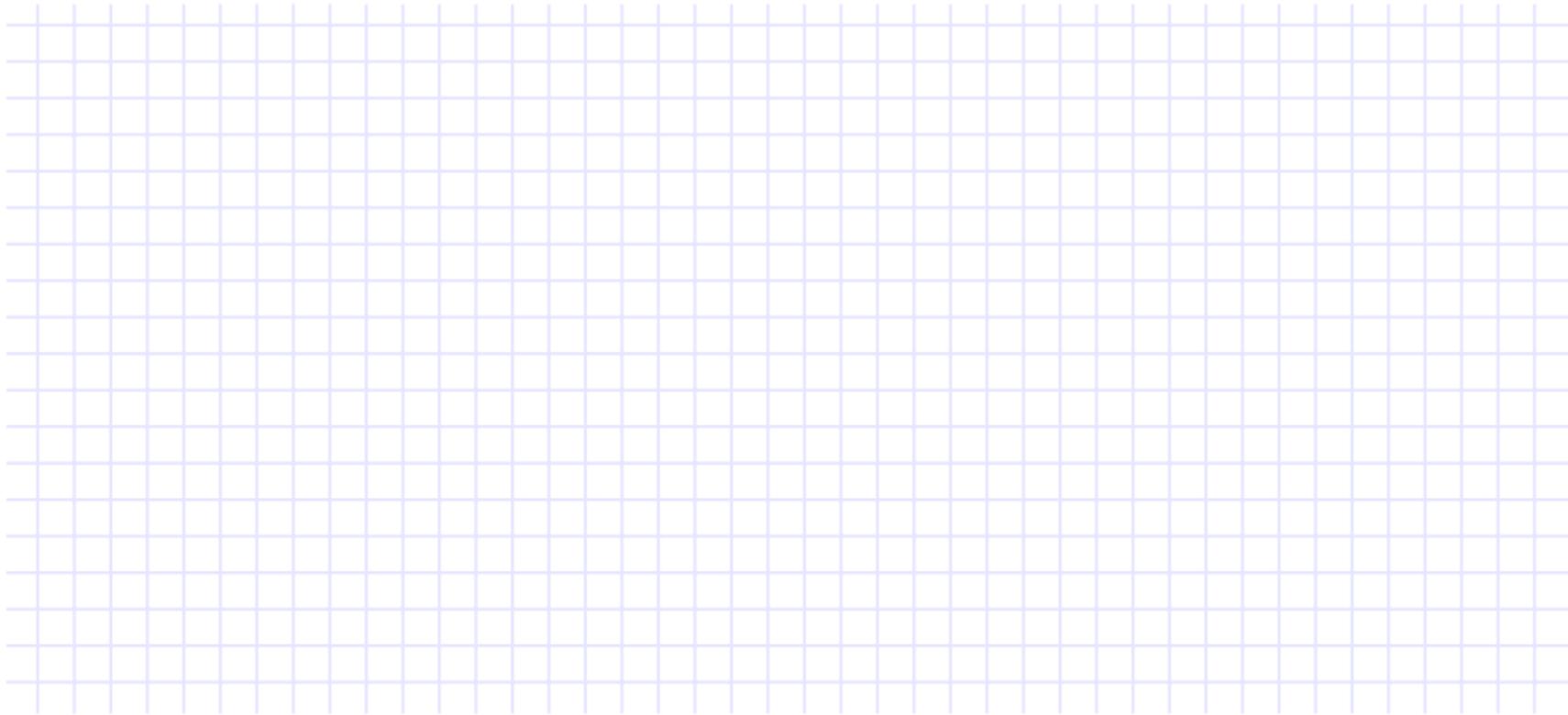
III - Second principe 8. Mises en contact avec l'univers ; $S_{\text{créée}}$, $S_{\text{échangée}}$

III - Second principe 8. Mises en contact avec l'univers ; $S_{\text{créée}}$, $S_{\text{échangée}}$

Résumé

"force" (intensive)	grandeur transportée (extensive)	courant d'énergie réversible	courant d'énergie irréversible	remarque

9. Analyse de l'entropie créée



Résumé

Le second principe *postule* l'existence d'une nouvelle grandeur d'état et lui attribue des propriétés.

L'entropie d'un système varie par des échanges et par de la création.

Pour échanger de l'entropie, il faut échanger de la chaleur, le seul échange de travail ne permet pas l'échange d'entropie.

L'irréversibilité est due à un déséquilibre et est à l'origine de la création d'entropie.

Sans déséquilibre, il n'y a pas d'échange : un processus **parfaitemen**t réversible n'existe donc pas, ce sera toujours une approximation.

III - Second principe 9. Analyse de l'entropie créée

III - Second principe 9. Analyse de l'entropie créée